

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-106041

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

H01B 7/295
C08K 3/22
C08K 9/06
C08L 23/02
C08L 27/06
C09D123/02
C09D127/06
H01B 3/44

(21)Application number : 10-275264

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : OTANI HIROBUMI

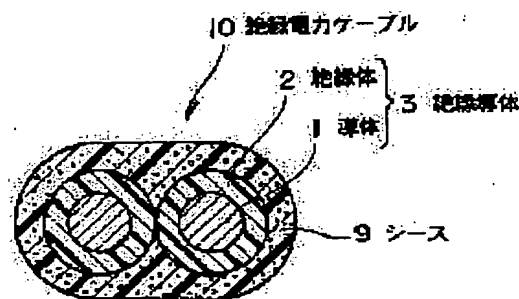
(54) FLEXIBLE NON-HALOGEN WIRE CABLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve tearableness and to improve handleability and executability by foaming and forming a non-halogen flame-retarding sheath for covering the surfaces of a pair of insulated conductors each composed by covering a conductor with an insulator formed of a polyvinyl chloride resin or an olefin-based resin, or the surface of a structural body molded by intertwining a plurality of the insulated conductors with one another intervening an inclusion.

SOLUTION: An insulated conductor 3 is composed by covering a conductor 1 formed of a soft copper wire with an insulator 2 formed of a polyvinyl chloride resin or cross-linking polyethylene. An insulated

power cable 10 is composed by covering the surfaces of a pair of the insulated conductors 3 with a sheath 9. The sheath 9 is formed of a non-halogen flame-retarding sheath formed by foaming an olefin-based resin. that is, the sheath 9 is formed by mixing at least a flame retarding material and an organic chemical foam material in the olefin-based resin, by additionally mixing a processing assistant agent and an antioxidant as required, and by foaming them with a foaming rate of 5-20%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-20412

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.10.2005

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-106041

(P2000-106041A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 B	7/295	H 0 1 B	7/34 B 4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K	3/22 4 J 0 3 8
	9/06		9/06 5 G 3 0 5
C 0 8 L	23/02	C 0 8 L	23/02 5 G 3 1 5
	27/06		27/06

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-275264

(22) 出願日 平成10年9月29日 (1998.9.29)

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 大谷 寛文

静岡県沼津市大岡2771 矢崎電線株式会社
内

(74) 代理人 100075959

弁理士 小林 保 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 柔軟ノンハロゲン電線ケーブル

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱い性、施工性を向上させることができるようにする。

【解決手段】 導体の上にポリ塩化ビニル樹脂又はオレフィン系樹脂からなる絶縁体を被覆してなる絶縁導体を2本合わせた上に、又は該絶縁導体を複数本撚り合わせ介在物を介在して成形した上に被覆してなるノンハロゲン難燃シースを発泡して構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体の上にポリ塩化ビニル樹脂又はオレフィン系樹脂からなる絶縁体を被覆してなる絶縁導体を2本合わせた上に、又は該絶縁導体を複数本撚り合わせ介在物を介在して成形した上に被覆してなるノンハロゲン難燃シースを発泡してなる柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項2】 上記ノンハロゲン難燃シースは、少なくともオレフィン系樹脂に難燃剤、有機化学発泡剤を配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させたものである請求項1に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項3】 上記ノンハロゲン難燃シースは、少なくともオレフィン系樹脂100重量部に、難燃剤を50～200重量部、有機化学発泡剤を0.2～5重量部配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を適量配合し、5～20%の発泡率に発泡させたものである請求項1又は2に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項4】 上記オレフィン系樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン、メタロセン超低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ブタジエンアクリロニトリルゴムのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項2又は3に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項5】 上記難燃剤は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、炭酸カルシウム、酸化モリブデン、赤燐、燐酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、チタン酸カリウムのいずれか1種又は2種以上の混合物である請求項2、3又は4に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項6】 上記難燃剤は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、各種脂肪酸（ステアリン酸やオレイン酸）などによるカップリング処理又は表面処理を行って分散性や防湿性を向上させたものである請求項2、3、4又は5に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項7】 上記有機化学発泡剤は、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロペンタメチレンテトラミン、パラトルエンスルホンヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジドのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項2、3、4、5又は6に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項8】 上記有機化学発泡剤の配合は、オレフィン系樹脂に難燃剤を配合すると共に必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合して形成した混合物に、有機化学発泡剤を配合して形成されるマスターバッチを混練させて行うものである請求項2、3、4、5、6又は7に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項9】 上記ノンハロゲン難燃シースは、少なくともオレフィン系樹脂に、難燃剤、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒、有機化学発泡剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させると共に架橋させたものである請求項2、3、4、5、6、7又は8に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項10】 上記有機化学発泡剤の配合は、オレフィン系樹脂に難燃剤を配合すると共に必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合して形成したコンパウンドに、有機化学発泡剤、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒を配合して形成されるマスターバッチを混練させて、押出し被覆してシースを形成してなる請求項2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項11】 上記シランカップリング剤は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項12】 上記架橋剤は、ジクミルパーオキシait、2,5-（第三ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（第三ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項13】 上記架橋触媒は、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫メチルカプチドのいずれかである請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項14】 上記加工助剤は、ポリメタクリル酸メチル、ステアリン酸、ポリエチレンワックスのいずれか1種または2種以上の混合物である請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【請求項15】 上記酸化防止剤は、ヒンダートフェノール系酸化防止剤又はチオビスフェノール系酸化防止剤である請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン系樹脂

からなる絶縁体を被覆してなる絶縁導体を2本合わせた上に、又は該絶縁導体を複数本撚り合わせ介在物を介在させて成型し最外層としてノンハロゲン難燃シースを被覆してなるノンハロゲン電線ケーブルに係り、特に柔軟性を持たせ、取扱い性及施工性を向上することのできる柔軟ノンハロゲン電線ケーブルに関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂組成物は、電気的性質にすぐれ誘電率が小さく誘電損が少ないため、絶縁体やシースとして導体や絶縁電線の上に被覆して形成される絶縁電力ケーブル等に用いられている。そして、熱可塑性樹脂組成物として、耐電圧及び絶縁抵抗が比較的高く、生産コストが低く、単独で難燃性に優れているところから従来よりポリ塩化ビニル樹脂組成物（ハロゲン化物）が多く用いられている。ところが、このようなポリ塩化ビニル樹脂組成物を用いた従来の熱可塑性樹脂組成物にあっては、例えば、焼却廃却処分するために電線・ケーブルを燃焼すると、ポリ塩化ビニル樹脂組成物から腐食性を有する塩化水素ガスが発生する。そこで、近年、ハロゲン化物を用いない絶縁体やシースとしてポリエチレン等のオレフィン系樹脂組成物を自動車のワイヤハーネス、屋内配線等の高温を発する箇所の電線・ケーブルの絶縁体・シースに用いる試みがなされている。このオレフィン系樹脂組成物は、単独では難燃性を有しておらず、所定の難燃性を持たせるために、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物を混合している。

【0003】すなわち、従来の絶縁電力ケーブルには、図3に示す如く、軟銅線で構成される導体1にポリ塩化ビニル樹脂又は架橋ポリエチレンによって構成される絶縁体2を被覆した絶縁導体3を2本合わせ、この上にノンハロゲン難燃ポリオレフィンによって構成されるシース4を被覆して構成される絶縁電力ケーブル5（例えば、VVケーブル）がある。また、従来の絶縁電力ケーブルには、図4に示す如く、軟銅線で構成される導体1にポリ塩化ビニル樹脂又は架橋ポリエチレンによって構成される絶縁体2を被覆した絶縁導体3を複数本（図4では、3本）撚り合わせ、介在6を介在させて丸形に成形し、押え巻きテープ7を巻き付け、この上にノンハロゲン難燃ポリオレフィンによって構成されるシース4を被覆して構成される絶縁電力ケーブル8（例えば、VVケーブル）がある。そして、この絶縁電力ケーブル5及び絶縁電力ケーブル8の最外層になるシース4を構成するノンハロゲン難燃シースは、押出して被覆される。

【0004】このような最外層シースにノンハロゲン難燃シースが用いられた電線・ケーブルを配線するに当たっては、配線工事をする者によって電線・ケーブルの分岐接続を行ったり、電線・ケーブルを端子等に接続するために、電線・ケーブルの端末処理が行われる。電気配線工事者によるこの端末処理を行うに当たっては、電線・ケーブルのシースを剥離除去して、絶縁導体を露出す

る作業が行われる。この絶縁導体の露出作業では、2本の絶縁導体を分けるように2本の絶縁導体の間のシースにカッターナイフを切り入れ、シースを導体長手方向に切り裂き、しかる後、シースを剥離している。しかしながら、このような環境対策や防災対策のため電線・ケーブルのシースにポリエチレン等のオレフィン系樹脂組成物などの非ハロゲン化物を用いた場合は、PVC（ポリ塩化ビニル樹脂）を用いた場合に比して、引き裂き荷重や屈曲荷重が大きく硬く、柔軟性に劣るため、シースを剥離して電線・ケーブルを布設配線する際、シースを引き裂いたり、電線・ケーブルを曲げたりするのが容易にできず電線・ケーブルの取扱い性、施工性が悪くなっている。そこで、非ハロゲン化物をシースに用いた電線・ケーブルの場合、従来、メタセロン触媒系のオレフィン樹脂を用いたり、EPM（エチレンプロピレン共重合体、以下同じ）やNBR（ブタジエンアクリロニトリルゴム、以下同じ）などのエラストマー成分を用いたり、比較的柔軟なエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）を使用して、柔軟性を持たせている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようにシース材料にメタセロン触媒系のオレフィン樹脂を用いたり、EPM（エチレンプロピレン共重合体、以下同じ）やNBR（ブタジエンアクリロニトリルゴム、以下同じ）などのエラストマー成分を用いたり、比較的柔軟なエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）を使用した場合、シースに柔軟性を持たせることはできるが、例えば2本の絶縁導体を分けるように2本の絶縁導体の間にカッターナイフを切り入れ、シースを導体長手方向に切り裂いて剥離しようとする、シースが一定方向に引き裂かれず、引き裂き性が極端に悪いという問題がある。

【0006】本発明の目的は、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱い性、施工性を向上させることができるようにすることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、導体の上にポリ塩化ビニル樹脂又はオレフィン系樹脂からなる絶縁体を被覆してなる絶縁導体を2本合わせた上に、又は該絶縁導体を複数本撚り合わせ介在物を介在して成形した上に被覆してなるノンハロゲン難燃シースを発泡して構成したものである。ノンハロゲン難燃シースは、絶縁導体を2本合わせた上に被覆される場合（例えば、VVケーブル）、絶縁導体を複数本（例えば、3本）撚り合わせ介在物を介在して丸形に成形した上に被覆する場合（例えば、VVケーブル）とがある。このノンハロゲン難燃シースは、絶縁体を押し出被覆した導体を2本合わせた上に押し出して、あるいは絶縁

体を押し出し被覆した導体を3本撚り合わせ介在物を介在させて丸形に成形した上に押し出して被覆される。このノンハロゲン難燃シースには、発泡剤が配合しており、押し出し被覆すると押し出し被覆熱によって被覆されたシースが発泡する。

【0008】このように構成することにより請求項1に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができる。

【0009】上記目的を達成するために、請求項2に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記ノンハロゲン難燃シースを、少なくともオレフィン系樹脂に難燃剤、有機化学発泡剤を配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させて構成したものである。有機化学発泡剤によるシースの発泡率は、5～20%でその有効性を発揮し、理想的には、7～15%である。このシースの発泡率を5～20%としたのは、シースの発泡率が5%を下回ると引き裂き性の向上が期待できないからであり、シースの発泡率が20%を超えると引張強度が必要とする強度以上に低下してしまうからである。理想的な発泡率として7～15%としてあるのは、シースにカッターナイフを切り入れ、絶縁導体を持って左右に開くようにしてシースを容易に引き裂くことができるように引き裂き性を向上することができ、十分な引張強度を得られ、最も有効性を発揮することができるからである。

【0010】このように構成することにより請求項2に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができる。

【0011】上記目的を達成するために、請求項3に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記ノンハロゲン難燃シースを、少なくともオレフィン系樹脂100重量部に、難燃剤を50～200重量部、有機化学発泡剤を0.2～5重量部配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を適量配合し、5～20%の発泡率に発泡させて構成したものである。また、上記目的を達成するために、請求項4に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記オレフィン系樹脂を、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メチルメタクリレート共重合体(EMM)、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、メタロセン系直鎖状低密度ポ

リエチレン(メタロセン系LLDPE)、メタロセン超低密度ポリエチレン(メタロセンVLDPE)、エチレン-プロピレン共重合体(EPA)、ブタジエンアクリロニトリルゴム(NBR)のいずれか1種または2種以上の混合物で構成したものである。さらに、上記目的を達成するために、請求項5に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記難燃剤を、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、炭酸カルシウム、酸化モリブデン、赤燐、燐酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、チタン酸カリウムのいずれか1種又は2種以上で構成したものである。また、上記目的を達成するために、請求項6に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記難燃剤を、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、各種脂肪酸(ステアリン酸やオレイン酸)などによるカップリング処理又は表面処理を行って分散性や防湿性を向上させたものである。

【0012】難燃剤は、ノンハロゲン難燃シースのベース樹脂であるオレフィン系樹脂に難燃性を持たせるためのもので、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、炭酸カルシウム、酸化モリブデン、赤燐、燐酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、チタン酸カリウムのいずれか1種又は2種以上で構成されている。特に、金属水酸化物は、オレフィン系樹脂に用いられる無機系難燃剤で、オレフィン系樹脂組成物に難燃作用を持たせるものであり、この金属水酸化物がオレフィン系樹脂に配合されないで加熱加工成形されたオレフィン系樹脂組成物は、難燃性を全く示さないものとなる。この金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が用いられる。この金属水酸化物をオレフィン系樹脂に配合することによってオレフィン系樹脂が燃焼し難くなり、燃焼した際に燃え殻を炭化させ保形性を持たせる作用を有している。これらの金属水酸化物は、1種類(例えば、水酸化マグネシウム)を選択して配合することも、2種類以上(例えば、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウム)選択して配合することもできる。

【0013】このような難燃剤は、オレフィン系樹脂100重量部に対して、50～200重量部配合される。この難燃剤の配合量をオレフィン系樹脂100重量部に対して50～200重量部としたのは、難燃剤の配合量がオレフィン系樹脂100重量部に対して50重量部より少ないと所定の難燃性を得られないからであり、難燃剤の配合量がオレフィン系樹脂100重量部に対して200重量部を超えて配合してもそれ以上の難燃性を得られないばかりか、200重量部を超えて配合すると機械的衝撃に対する耐摩耗性が低下してしまうからである。

【0014】また、有機化学発泡剤は、ノンハロゲン難

燃シースのベース樹脂であるオレフィン系樹脂を発泡させるためのものであり、オレフィン系樹脂に有機化学発泡剤を配合して押出し機で押出し被覆すると、押出したときの熱によって有機化学発泡剤が作用してオレフィン系樹脂が発泡する。この有機化学発泡剤をオレフィン系樹脂に配合してオレフィン系樹脂を発泡させる発泡率は、5～20%であり、理想的には7～15%である。この有機化学発泡剤配合によるオレフィン系樹脂の発泡率を5～20%としたのは、発泡率が5%を下回ると、十分な引裂き性が得られないからであり、発泡率が20%を超えると引裂き性は向上するが引き裂き荷重が低くなり過ぎて所定の物理的特性が得られなくなるからである。また、オレフィン系樹脂の理想的な発泡率を7～15%としたのは、発泡率が7%であれば容易に引き裂くことができ、発泡率が15%を超えると物理的特性の低下が大きく変化し始めてくるからである。

【0015】このような有機化学発泡剤は、オレフィン系樹脂100重量部に対して、0.2～5重量部配合される。この有機化学発泡剤の配合量をオレフィン系樹脂100重量部に対して0.2～5重量部としたのは、有機化学発泡剤の配合量がオレフィン系樹脂100重量部に対して0.2重量部を下回ると、オレフィン系樹脂の発泡率が5%を下回ってしまい十分な引裂き性が得られないからであり、有機化学発泡剤の配合量がオレフィン系樹脂100重量部に対して5重量部を超えて配合すると、オレフィン系樹脂の発泡率が20%を超えて発泡するため引裂き性は向上するが引き裂き荷重が低くなり過ぎて所定の物理的特性が得られなくなるからである。

【0016】このように構成することにより請求項3、4、5、6に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱い性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0017】またさらに、上記目的を達成するために、請求項7に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記ノンハロゲン難燃シースに配合する有機化学発泡剤を、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロペンタメチレンテトラミン、パラトルエンスルホンヒドРАЗド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドРАЗドのいずれか1種または2種以上の混合物で構成したものである。アゾジカルボンアミドは、分解温度100℃のオレフィン系樹脂の発泡剤である。また、アゾビスイソブチロニトリルは、分解温度90～100℃のオレフィン系樹脂の発泡剤である。さらに、ジニトロペンタメチレンテトラミンは、分解温度200℃のゴムの発泡剤である。さらにまた、パラトルエンスルホンヒドРАЗドは、分解温度110℃のオレフィン系樹脂の発泡剤である。そして、4,4'-オキシ

ビスベンゼンスルホンヒドРАЗドは、分解温度140～160℃のオレフィン系樹脂の発泡剤で、樹脂-ゴムブレンドに対しては発泡剤兼架橋剤となる。これらの発泡剤は、1種類（例えば、アゾジカルボンアミド）を選択して配合することも、2種類以上（例えば、アゾジカルボンアミドとアゾビスイソブチロニトリル）選択して配合することもできる。このように2種類の発泡剤を混合して配合すると、発泡剤のそれぞれの分解温度（発泡温度）が異なるため、発泡剤を使い分け加熱温度を調整することにより発泡時間を自由に調整することが可能となる。

【0018】このように構成することにより請求項7に記載の発明によれば、ノンハロゲン難燃シースに配合する有機化学発泡剤を選択することにより、ノンハロゲン難燃シースのベース樹脂であるオレフィン系樹脂の発泡時間を自由に調整することができる。

【0019】さらにまた、上記目的を達成するために、請求項8に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記ノンハロゲン難燃シースに配合する有機化学発泡剤の配合を、オレフィン系樹脂に難燃剤を配合すると共に必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合して形成した混合物に、有機化学発泡剤を配合して形成されるマスターバッチを混練させて行うようにしたものである。電線ケーブルの最外層に被覆されるノンハロゲン難燃シースに配合する有機化学発泡剤の配合方法は、有機化学発泡材をそのまま添加する方法と、オレフィン系樹脂に有機化学発泡剤を予め所定量（例えば、発泡材有効成分0.2～5重量部）を配合して形成されるマスターバッチを混練させることによって添加する方法とがある。このマスターバッチには、難燃剤、加工助剤、酸化防止剤を配合しておいてもよい。

【0020】柔軟性を得るためゴム添加剤とかメタロセン触媒を使って柔らかくする場合、製造する製品毎に1個1個全部配合を検討していく必要があり、その調整が非常に面倒であるが、請求項8に記載の発明によれば、予め特定の発泡率（例えば、10%）のマスターバッチを作っているため、発泡率が異なる製品であっても、このマスターバッチを使うことで、マスターバッチの添加量を制御することで自由に引き裂き性を調整することができ、マスターバッチの添加量の増減によって自由に発泡効率を変更して、一定レベルの引裂き性とか柔軟性を得ることができ、引き裂き性を向上し取扱い性、施工性を向上させることができる。

【0021】また、上記目的を達成するために、請求項9に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記ノンハロゲン難燃シースを、少なくともオレフィン系樹脂に、難燃剤、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒、有機化学発泡剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させると共に架橋して構成したものである。また、上記目的を達成するために、請求項10に記載の柔軟ノン

ハロゲン電線ケーブルは、上記有機化学発泡剤の配合を、オレフィン系樹脂に難燃剤を配合すると共に必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合して形成したコンパウンドに、有機化学発泡剤、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒を配合して形成されるマスターバッチを混練させて、押出し被覆してシースを形成して構成したものである。さらに、上記目的を達成するために、請求項11に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記シランカップリング剤を、ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランのいずれか1種または2種以上の混合物で構成したものである。また、上記目的を達成するために、請求項12に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記架橋剤を、ジクミルパーオキサイド(DCP)、2, 5-(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(第三ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物で構成したものである。さらに、上記目的を達成するために、請求項13に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記架橋触媒を、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫メチルカプチドのいずれかで構成したものである。

【0022】カップリング剤は、複合材料の強化材と樹脂母材の両方と反応し界面において強い結合を形成するかまたはそれを助長することのできる化学物質で、オレフィン系樹脂の分子間を橋渡すものである。そしてシランカップリング剤には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン等がある。これらビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン等の各種シランカップリング剤は、1種類(例えば、ビニルトリメトキシシラン)のみを配合することも、2種類(例えば、ビニルトリメトキシシランとビニルトリエトキシシラン)以上を配合することもできる。

【0023】このようなカップリング剤で、オレフィン系樹脂の分子間を橋かけするのを開始させるためのものが架橋剤である。この架橋剤による化学架橋は、ジクミルパーオキサイド(DCP)などの架橋剤を配合し、加熱することによって架橋するもので、架橋剤を配合したオレフィン系樹脂を加熱すると、まず、加熱することによって架橋剤が分解し、遊離基ができ、この遊離基とポリマーが反応してポリマーを活性化し、ポリマー遊離基を生成し、このポリマー遊離基同士が結合してポリマー架橋を形成する。絶縁体の上に押出し被覆されるシースは、押出し被覆する際の熱によって、押出し被覆されると同時に発泡され、発泡の直後に空気中の水分の存在によって架橋反応が起き、架橋される。ビニルシランによる水架橋は、ポリマーであるオレフィン系樹脂に、遊離

ラジカル発生剤(架橋剤)であるジクミルパーオキサイド(DCP)、ビニルトリメトキシシラン(VTMS)等のシラン化合物(カップリング剤)、ジブチル錫ジラウレート等のシラーノ縮合触媒(シロキサン縮合触媒)を配合して加熱することによって行われる。すなわち、ポリマー(オレフィン系樹脂)、架橋剤(ジクミルパーオキサイド)、シラン化合物(ビニルトリメトキシシラン)、シラーノ縮合触媒(ジブチル錫ジラウレート)を配合し、外部から熱を加えると、架橋剤が分解され遊離基ができる。この遊離基とポリマーが反応してポリマーを活性化し、ポリマー遊離基を生成し、このポリマー遊離基とシラン化合物(ビニルトリメトキシシラン)とが反応してグラフトマーが生成される。そして、このグラフトマーに錫系の触媒(ジブチル錫ジラウレート)が作用し、水の存在によって、遊離基にシランカップリング剤のビニルトリメトキシシランのビニルのところがとれて結合する。すなわち、ポリマー(オレフィン系樹脂)分子にSi(シラン)が入った状態で鎖がつくられ、もう一方のポリマー(オレフィン系樹脂)分子にも同じような現象が起きて2つのポリマー(オレフィン系樹脂)分子が、Si(シラン)を中にして酸素(O)を真ん中にした形で架橋反応(シラン架橋)が行われ、2つのポリマー(オレフィン系樹脂)分子が繋がって架橋状態を形成している。

【0024】さらに、架橋触媒は、オレフィン系樹脂の分子間にカップリング剤を介在させる架橋現象を促進させるためのもので、この架橋触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクタエート等がある。

【0025】このように構成することにより請求項9、10、11、12、13に記載の発明によれば、ハロゲン化合物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0026】また、上記目的を達成するために、請求項14に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記加工助剤を、ポリメタクリル酸メチル、ステアリン酸、ポリエチレンワックスのいずれか1種または2種以上の混合物で構成したものである。このように構成することにより請求項14に記載の発明によると、ノンハロゲン難燃シースの加工を容易に行うことができる。

【0027】さらに、上記目的を達成するために、請求項15に記載の柔軟ノンハロゲン電線ケーブルは、上記酸化防止剤を、ヒンダートフェノール系酸化防止剤又はチオビスフェノール系酸化防止剤で構成したものである。このように構成することにより請求項15に記載の発明によると、オレフィン系樹脂に酸化防止剤を配合して構成してあるため、ノンハロゲン難燃シースが経時的

に劣化するのを防止することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る塗料の実施の形態について説明する。図1には、本発明に係る柔軟ノンハロゲン電線ケーブルの一実施の形態が示されている。図1において、1は軟銅線によって構成される導体で、この導体1の上にはポリ塩化ビニル樹脂又は架橋ポリエチレンによって構成される絶縁体2が被覆されており、絶縁導体3が構成されている。この絶縁導体3を2本合わせ、この上にシース9が被覆され絶縁電力ケーブル10（例えば、VVFケーブル）が構成されている。このシース9は、オレフィン系樹脂を発泡させたノンハロゲン難燃シースで構成されている。すなわち、このシース9は、少なくともオレフィン系樹脂に難燃剤、有機化学発泡剤を配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させて構成されている。さらに、このシース9を構成するノンハロゲン難燃シースは、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒を配合して架橋して構成してもよい。

【0029】図2には、本発明に係る柔軟ノンハロゲン電線ケーブルの他の実施の形態が示されている。図2において、1は軟銅線によって構成される導体で、この導体1の上にはポリ塩化ビニル樹脂又は架橋ポリエチレンによって構成される絶縁体2が被覆されており、絶縁導体3が構成されている。この絶縁導体3を複数本（図2では、3本）撚り合わせ、介在6を介在させて丸形に成形し、押え巻きテープ7を巻き付け、この押え巻きテープ7の上にシース9が被覆されて絶縁電力ケーブル11（例えば、VVRケーブル）が構成されている。このシース9は、オレフィン系樹脂を発泡させたノンハロゲン難燃シースで構成されている。すなわち、このシース9は、少なくともオレフィン系樹脂に難燃剤、有機化学発泡剤を配合すると共に、その他必要に応じて加工助剤、酸化防止剤を配合し、5～20%の発泡率に発泡させて構成されている。さらに、このシース9を構成するノンハロゲン難燃シースは、シランカップリング剤、架橋剤、架橋触媒を配合して架橋して構成してもよい。

【0030】

【実施例】以下、本発明に係る柔軟ノンハロゲン電線ケーブルのシースを構成するノンハロゲン難燃シースの具体的実施例について従来例と比較して説明する。

【0031】実施例1

実施例1は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUCG5651）を70重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070）を30重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム（具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH）を100重量部、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を1重量部配合したも

のである。

【0032】実施例2

実施例2は、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070）を100重量部に対し、水酸化マグネシウム（具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH）を100重量部、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を3重量部配合したものである。

【0033】実施例3

実施例3は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUCG5651）を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（メタロセン系LLDPE、具体的には、デュボンダウエラストマー EG-8440）を60重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム（具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH）を120重量部、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を0.2重量部、発泡剤N02（アゾビスイソブチロニトリル）を0.2重量部配合したものである。

【0034】実施例4

実施例4は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUCG5651）を50重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070）を50重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化アルミニウム（具体的には、ハイジライト421）を80重量部、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を0.5重量部配合したものである。

【0035】実施例5

実施例5は、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070）を90重量%、ポリプロピレン（PP、具体的には、JPO株式会社製 J630G）を10重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム（具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH）を50重量部、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を5重量部配合したものである。

【0036】実施例6

実施例6は、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-3185）を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（メタロセン系LLDPE、具体的には、デュボンダウエラストマーEG-8440）を60重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム（具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH）を120重量部、シランカップリング剤（ビニルトリメトキシシラン（VTMS）、具体的には、東レダウコーニングシリコン SZ6300）を2重量部、架橋剤（ジクミルパーオキサイト（DCP）、具体的には、三井石

油化学株式会社製 三井DCP)を0.1重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート、具体的には、旭電化工業株式会社製 BT-11)を0.1重量部、加工助剤(ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、具体的には、三菱レイヨン株式会社製 L-1000)を1重量部、発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)を0.2重量部配合したものである。

【0037】実施例7

実施例7は、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を200重量部、シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、具体的には、東レダウコーニングシリコン SZ6300)を3重量部、架橋剤(ジクミルパーオキサイト(DCP)、具体的には、三井石油化学株式会社製 三井DCP)を0.2重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート、具体的には、旭電化工業株式会社製 BT-11)を0.2重量部、加工助剤(ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、具体的には、三菱レイヨン株式会社製 L-1000)を5重量部、発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)を0.1重量部、発泡剤N02(アゾビスイソブチロニトリル)を0.1重量部配合したものである。

【0038】従来例1

従来例1は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUCG5651)を70重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)を30重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を100重量部配合したものである。

【0039】従来例2

従来例2は、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)を100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を100重量部配合したものである。

【0040】従来例3

従来例3は、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-3185)を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン(メタロセン系LLDPE、具体的には、デュボンダウエラストマーEG-8440)を60重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を120重量部配合したものである。

【0041】従来例4

従来例4は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE、

具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUCG5651)を50重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)を20重量%、エチレン-プロピレン共重合体(EPM、具体的には、JSR株式会社製 EP-02P)を30重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化アルミニウム(具体的には、ハイジライト421)を80重量部配合したものである。

【0042】従来例5

従来例5は、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)を90重量%、ポリプロピレン(PP、具体的には、JPO株式会社製 J630G)を10重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を50重量部配合したものである。

【0043】従来例6

従来例6は、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-3185)を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン(メタロセン系LLDPE、具体的には、デュボンダウエラストマーEG-8440)を60重量%の混合ベース樹脂100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を120重量部、シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、具体的には、東レダウコーニングシリコン SZ6300)を2重量部、架橋剤(ジクミルパーオキサイト(DCP)、具体的には、三井石油化学株式会社製 三井DCP)を0.1重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート、具体的には、旭電化工業株式会社製 BT-11)を0.1重量部、加工助剤(ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、具体的には、三菱レイヨン株式会社製 L-1000)を1重量部配合したものである。

【0044】従来例7

従来例7は、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA、具体的には、日本ユニカー株式会社製 NUC-6070)100重量部に対し、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマPH)を200重量部、シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、具体的には、東レダウコーニングシリコン SZ6300)を3重量部、架橋剤(ジクミルパーオキサイト(DCP)、具体的には、三井石油化学株式会社製 三井DCP)を0.2重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート、具体的には、旭電化工業株式会社製 BT-11)を0.2重量部、加工助剤(ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、具体的には、三菱レイヨン株式会社製 L-1000)を5重量部配合したものである。

【0045】これらの実施例1～実施例7に基づく各組

成コンパウンドをシリンダー径20mmの押出機に投入し、1mm厚さで幅約30mmのヒモ状でサンプルを作成した。

【0046】このサンプルについて、JIS-C3005に基づく引張試験によって、引張強度(MPa)を、

JIS-K6301に基づく引裂抵抗試験によって、引裂強度(N)を、さらに、JIS-K6301のJISA硬度計を使用して硬度を測定を行った。その比較結果が表1、表2に示してある。

【0047】表 1

			実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
組成成分	ベース樹脂 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100
	重量比 (重量%)	LLDPE	70	—	40	50	—	—	—
		EEA	90	100	—	50	90	—	100
		EVA	—	—	—	—	—	40	—
		PP	—	—	—	—	10	—	—
		メタLLDPE	—	—	60	—	—	60	—
		PEM	—	—	—	—	—	—	—
	水酸化マグネシウム (重量部)		100	100	120	—	50	120	200
	水酸化アルミニウム (重量部)		—	—	—	80	—	—	—
	シランカップリング剤 (重量部)		—	—	—	—	—	2	3
	架橋剤 (重量部)		—	—	—	—	—	0.1	0.2
	触媒 (重量部)		—	—	—	—	—	0.1	0.2
	加工助剤 (重量部)		—	—	—	—	—	1	5
	発泡剤 No.1		1	3	0.2	0.5	5	0.2	0.1
	発泡剤 No.2		—	—	0.2	—	—	—	0.1
特性	目標値								
	引張強度(MPa) 10以上		12	12	11	15	11	11	11
	引裂強度(N) 70以下		63	45	53	48	44	55	56
	硬 度 A90以下		87	87	87	89	85	87	89
	発 泡 率 (%)		12	20	7	9	18	6	5
	判定結果		○	○	○	○	○	○	○

LLDPE: 直鎖状低密度ポリエチレン, NUCG5651 (日本ユニカー株式会社)

EEA: エチレン-エチルアクリレート共重合体, NUC-6070 (日本ユニカー株式会社)

EVA: エチレン酢酸ビニル共重合体, NUC-3185 (日本ユニカー株式会社)

PP: ポリプロピレン, J630G (JPO株式会社)

メタLLDPE: メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン, EG-8440
(デュポンダウエラストマー)

PEM: エチレン-プロピレン共重合体, EP-02P (JSR株式会社)

水酸化マグネシウム: キスマPH (協和化学株式会社)

水酸化アルミニウム: ハイジライト421

シランカップリング剤: ビニルトリメトキシシラン (VTMS), S26300
(東レダウコーニングシリコン)

架橋剤: ジクミルパーオキサイド, 三井DCP (三井石油化学株式会社製)

触媒: ジブチル鉛ジラウレート, BT-11 (旭電化工業株式会社)

加工助剤: ポリメタクリル酸メチル (PMMA), L-1000 (三菱レイヨン株式会社)

発泡剤No.1: アゾジカルボンアミド

発泡剤No.2: アゾビスイソブチロニトリル

			従				来				例	
			1	2	3	4	5	6	7			
組成成分	ベース樹脂 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	重量比 (重量%)	LLDPE	70	—	—	50	—	—	—	—	—	
		EEA	80	100	—	20	90	—	—	100	—	
		EVA	—	—	40	—	—	40	—	—	—	
		PP	—	—	—	—	10	—	—	—	—	
		メタレン LLDPE	—	—	60	—	—	60	—	—	—	
		PEM	—	—	—	30	—	—	—	—	—	
	水酸化マグネシウム (重量部)		100	100	120	—	50	120	200	—	—	
	水酸化アルミニウム (重量部)		—	—	—	80	—	—	—	—	—	
	シランカップリング剤 (重量部)		—	—	—	—	—	—	2	3	—	
分	架 橋 剤 (重量部)		—	—	—	—	—	—	0.1	0.2	—	
	触 媒 (重量部)		—	—	—	—	—	—	0.1	0.2	—	
	加工 助 剤 (重量部)		—	—	—	—	—	—	1	5	—	
	発 泡 剤 No.1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	発 泡 剤 No.2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
特 性	目 標 値											
	引張強度 (MPa) 10以上		15	16	8	7	18	13	12	—	—	
	引裂強度 (N) 70以下		125	118	55	60	153	98	93	—	—	
	硬 度 A90以下		98	97	88	94	96	93	99	—	—	
	発 泡 率 (%)		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
	判 定 結 果		×	×	×	×	×	×	×	×	×	

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン, NUCG5651 (日本ユニカー株式会社)

EEA : エチレン-エチルアクリレート共重合体, NUC-8070 (日本ユニカー株式会社)

EVA : エチレン酢酸ビニル共重合体, NUC-3185 (日本ユニカー株式会社)

PP : ポリプロピレン, J630G (JPO株式会社)

メタレン LLDPE : メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン, RG-8440

(デュポンダウエラストマー)

EPM : エチレン-プロピレン共重合体, EP-02P (JSR株式会社)

水酸化マグネシウム : キスマPH (協和化学株式会社)

水酸化アルミニウム : ハイジライト421

シランカップリング剤 : ビニルトリメトキシシラン (VTMS), SZ6300

(東レダウコーニングシリコン)

架橋剤 : ジクミルパーオキシライド, 三井DCP (三井石油化学株式会社製)

触媒 : ジブチル鉛ジラウレート, BT-11 (旭電化工業株式会社)

加工助剤 : ポリメタクリル酸メチル (PMMA), L-1000 (三菱レイヨン株式会社)

発泡剤No.1 : アゾガカルボンアミド

発泡剤No.2 : アゾビスイソブチロニトリル

この表1、表2中の引張強度 (MPa) の測定は日本工業規格に定める JIS-C3005 に基づく引張試験に基づいて、引裂強度 (N) の測定は日本工業規格に定める JIS-K6301 に基づく引裂抵抗試験に基づいて、硬度の測定は日本工業規格に定める JIS-K6301 の JISA 硬度計を使用してそれぞれ行ったものである。

【0048】表1、表2中の引張強度 (MPa) は、どの程度の荷重 (MPa) で引っ張ったときに引き千切れるかを示したもので、一定の強度を有することを目的として評価するもので、『10MPa以上』あることを目標としている。また、引裂強度 (N) は、ヒモ状のサン

プルを左右に引き裂き、この引き裂けたときの荷重、すなわち試験片の断面積 (mm²) 当りの最大引裂荷重 (N) で示したもので、施工時の引裂作業を人力によって簡単に行えることを目的として評価するもので、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である『70N以下』であることを目標としている。さらに、硬度は、汎用のPVCシース並みの柔軟性 (硬度90) を有することを良とするもので、日本工業規格に定める JIS-K6301 の JISA 硬度計の値が『A90以下』であることを目標としている。

【0049】表1に示される実施例1～実施例5は、難燃剤 (金属水酸化物) を配合したオレフィン系樹脂を、

有機化学発泡剤で発泡したもので、実施例6～実施例7は、難燃剤（金属水酸化物）を配合したオレフィン系樹脂に有機化学発泡剤を配合して発泡させると共に架橋させたものである。これに対し、表2に示される従来例1～従来例5は、オレフィン系樹脂に難燃剤（金属水酸化物）を配合したもので、従来例6～従来例7は、難燃剤（金属水酸化物）を配合したオレフィン系樹脂を架橋させたものである。

【0050】次に、表1、表2に示される実施例1～7、従来例1～7の各組成成分に基づいて行われたJIS-C3005に基づく引張試験、JIS-K6301に基づく引裂抵抗試験、さらに、日本工業規格に定めるJIS-K6301のJISA硬度計を使用して測定した硬度のそれぞれの試験結果について検討する。

【0051】実施例1～7の各組成成分は、従来例1～7の各組成成分と近似しているため実施例1～7と従来例1～7とを1対1に対応させてそれぞれの試験結果について検討する。

【0052】実施例1と従来例1は、共に直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を70重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）を30重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウムを100重量部配合したもので、従来例1はそのままであるのに対し、実施例1は水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂に発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を1重量部配合して発泡率12%に発泡させたものである。この実施例1と従来例1とを比較すると、引張強度は、従来例1の引張強度が15MPaであるのに対し、実施例1の引張強度が12MPaと従来例1よりも低下するも引張強度の目標値である『10MPa以上』を達成している。また、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度

(N)は、従来例1の引裂強度が125Nと引裂性が悪いのに対し、実施例1の引裂強度が63Nと引裂強度を低下させ、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を達成し、引裂性を向上することができる。さらに、硬度は、従来例1の硬度がA98と汎用のPVCシース並みの柔軟性を有していないのに対し、実施例1の硬度がA87と汎用のPVCシース並みの柔軟性（硬度90）を有している。以上総合すると、従来例1は、引裂性が悪く、汎用のPVCシースよりも硬いという結果となり、引裂強度、硬度の2つの点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例1は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達成できる結果となっており評価としては『○』となっている。実施例1と従来例1の組成成分の比較から明らかなように、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟燃剤を配合しているにも拘ら

ず、実施例1が所定硬度を確保し、引裂性の向上を図ることができたのは、水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂を発泡させたことによるものであることが分かる。

【0053】実施例2と従来例2は、共にエチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）を100重量部に対し、水酸化マグネシウムを100重量部配合したもので、従来例2はそのままであるのに対し、実施例2は水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂に、発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）を3重量部配合して発泡率20%に発泡させたものである。この実施例2と従来例2とを比較すると、引張強度は、従来例2の引張強度が16MPaであるのに対し、実施例2の引張強度が12MPaと従来例2よりも低下するも引張強度の目標値である『10MPa以上』を達成している。また、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例2の引裂強度が118Nと引裂性が悪いのに対し、実施例2の引裂強度が45Nと引裂強度を低下させ、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を達成し、引裂性を飛躍的に向上することができる。さらに、硬度は、従来例2の硬度がA97と汎用のPVCシース並みの柔軟性を有していないのに対し、実施例2の硬度がA87と汎用のPVCシース並みの柔軟性（硬度90）を有している。以上総合すると、従来例2は、引裂性が悪く、汎用のPVCシースよりも硬いという結果となり、引裂強度、硬度の2つの点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例2は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達成できる結果となっており評価としては『○』となっている。実施例2と従来例2の組成成分の比較から明らかなように、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟燃剤を配合しているにも拘らず、実施例2が所定硬度を確保し、引裂性の向上を図ることができたのは、水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂を発泡させたことによるものであることが分かる。

【0054】実施例3と従来例3とを比較すると、実施例3は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（メタロセン系LLDPE）を60重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウムを120重量部配合したものに発泡剤N01（アゾジカルボンアミド）と発泡剤N02（アゾビスイソブチロニトリル）をそれぞれ0.2重量部ずつ配合して発泡率7%に発泡させたものである。また、従来例3は、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（メタロセン系LLDPE）を60重量%の割合で混合したベース樹脂100重

量部に対して、水酸化マグネシウムを120重量部配合したものである。

【0055】この実施例3と従来例3とを比較すると、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例3の引裂強度が55Nと十分な引裂性を有しており、実施例3も引裂強度が53Nと引裂強度を低く下げ、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を共に達成し、引裂性を向上させている。また、硬度は、従来例3の硬度がA88と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有しており、実施例3も硬度がA87と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有している。このように実施例3、従来例3共に引裂強度、硬度について目標値を満足するものとなっているが、引張強度については、実施例3の引張強度が11MPaと引張強度の目標値である『10MPa以上』を満足しているものの、従来例3の引張強度が8MPaと引張強度の目標値である『10MPa以上』を下回り、必要とする引張強度に欠ける結果となっている。

【0056】したがって、総合すると、従来例3は、引裂性、汎用のPVCシース並みの柔軟性について満足するが、引張強度の点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例3は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達成できる結果となっており評価としては『○』となっている。この従来例3の試験結果から明らかなように、引裂性を向上させ、汎用のPVCシース並みの柔軟性を持たせため、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)をベース樹脂に用いると引裂性や柔軟性を得ることはできるが、引張強度が低下してしまい、電線シースとしての引張強度を有し得なくなり電線シース材としては適当でなくなることが分かる。これに対し、実施例3は、所定の引張強度を持たせるために直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を配合し、ベース樹脂を発泡させることによって、引裂性を向上させ、汎用のPVCシース並みの柔軟性を持たせられることが分かる。

【0057】実施例4と従来例4とを比較すると、実施例4は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を50重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)を50重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化アルミニウムを80重量部配合したものに発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)を0.5重量部配合して発泡率9%に発泡させたものである。また、従来例4は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を50重量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)を20重量%、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)を30重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化アルミニウムを8

0重量部配合したものである。

【0058】この実施例4と従来例4とを比較すると、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例3の引裂強度が60Nと十分な引裂性を有しており、実施例3も引裂強度が48Nと引裂強度を低く下げ、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を共に達成し、引裂性を向上させている。また、硬度は、従来例4の硬度がA94と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)よりも硬く、実施例4の硬度がA89と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有している。このように従来例4は、引裂性が飛躍的に良くなっているが、硬度が高く引張強度が7MPaと脆さが出ている。これに対し、実施例4は、引裂性が飛躍的に良く、硬度も目標値『A90以下』を満足しており、引張強度も15MPaと脆さが全くないことがわかる。したがって、総合すると、従来例4は、硬度、引張強度の点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例4は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となっており評価としては『○』となっている。この従来例4と実施例4との試験結果から明らかなように、同質の軟撚剤を同量配合しているにも拘らず、実施例4が所定の引張強度を得、目標の硬度を得て、引裂性を向上するのは、ベース樹脂を発泡させることによるものであることが分かる。従来例4が引裂性を向上できたのは、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)を配合したことによるもので、この引裂性の向上と引き替えに脆くなった(引張強度の低下)ものと考えられる。

【0059】実施例5と従来例5は、共にエチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)を90重量%、ポリプロピレン(PP)を10重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウムを50重量部配合したもので、従来例5はそのままであるのに対し、実施例5は水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂に発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)を5重量部配合して発泡率18%に発泡させたものである。この実施例5と従来例5とを比較すると、引張強度は、従来例5の引張強度が18MPaであるのに対し、実施例5の引張強度が11MPaと従来例5よりも低下するも実施例5、従来例5共に引張強度の目標値である『10MPa以上』を達成している。また、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例5の引裂強度が153Nと引裂性が悪いのに対し、実施例5の引裂強度が44Nと、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を大きく超え、引裂性を向上させている。さらに、硬度は、従来例5の硬度がA96と汎用のPVCシース並みの柔軟性を有していないのに対し、実

施例5の硬度がA85と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有している。以上総合すると、従来例5は、引裂性が悪く、汎用のPVCシースよりも硬いという結果となり、引裂強度を満足するも引裂強度、硬度の2つの点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例5は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引張強度に加え、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達成できる結果となっており評価としては『○』となっている。実施例5と従来例5の組成成分の比較から明らかなように、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟撚剤を配合しているにも拘らず、実施例5が所定硬度を確保し、引裂性の向上を図ることができたのは、水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂を発泡させたことによるものであることが分かる。

【0060】実施例6と従来例6は、共にエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)を40重量%、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン(メタロセン系LLPDE)を60重量%の割合で混合したベース樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウムを120重量部配合し、シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン)を2重量部、ジクミルパーオキサイト(DCP)を0.1重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート)を0.1重量部、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を1重量部配合して架橋したもので、従来例6はそのままであるのに対し、実施例6は水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂に発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)を0.2重量部配合して発泡率6%に発泡させたものである。この実施例6と従来例6とを比較すると、引張強度は、従来例6の引張強度が13MPaであるのに対し、実施例6の引張強度が11MPaと従来例6よりも低下するも実施例6、従来例6共に引張強度の目標値である『10MPa以上』を達成している。また、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例6の引裂強度が98Nと引裂性が悪いのに対し、実施例6の引裂強度が55Nと、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を大きく超え、引裂性を向上させている。さらに、硬度は、従来例6の硬度がA93と汎用のPVCシース並みの柔軟性を有していないのに対し、実施例6の硬度がA87と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有している。以上総合すると、従来例6は、引裂性が悪く、汎用のPVCシースよりも硬いという結果となり、引裂強度を満足するも引裂強度、硬度の2つの点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例6は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引張強度に加え、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達成でき

る結果となっており評価としては『○』となっている。実施例6と従来例6の組成成分の比較から明らかなように、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟撚剤を配合しているにも拘らず、実施例6が所定硬度を確保し、引裂性の向上を図ることができたのは、水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂を発泡させたことによるものであることが分かる。

【0061】従来例3と従来例6とは、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟撚剤を配合しているが、引張強度が従来例3の8MPaに対し従来例6の13MPa、引裂強度が従来例3の55Nに対し従来例6の98N、硬度が従来例3のA88に対し従来例6のA93と相違している。これは、従来例3のベース樹脂が架橋されていないのに比して従来例6のベース樹脂が架橋されていることによるものと理解される。一般にベース樹脂を架橋すると、そのベース樹脂の引張強度、硬度は増す。

【0062】実施例7と従来例7は、共にエチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)を100重量部に対して、水酸化マグネシウムを200重量部配合し、シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン)を3重量部、ジクミルパーオキサイト(DCP)を0.2重量部、触媒(ジブチル錫ジラウレート)を0.2重量部、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を5重量部配合して架橋したもので、従来例7はそのままであるのに対し、実施例7は水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂に発泡剤N01(アゾジカルボンアミド)と発泡剤N02(アゾビスイソブチロニトリル)をそれぞれ0.1重量部ずつ配合して発泡率5%に発泡させたものである。この実施例7と従来例7とを比較すると、引張強度は、従来例7の引張強度が12MPaであるのに対し、実施例7の引張強度が11MPaと従来例7よりも若干低下するも実施例7、従来例7共に引張強度の目標値である『10MPa以上』を達成している。また、ヒモ状のサンプルを左右に引き裂く際に要する荷重を示す引裂強度(N)は、従来例7の引裂強度が93Nと引裂性が悪いのに対し、実施例7の引裂強度が56Nと、割りと簡単に引き裂くことが可能な数値である引裂強度の目標値『70N以下』を大きく超え、引裂性を向上させている。さらに、硬度は、従来例7の硬度がA99と汎用のPVCシース並みの柔軟性を有していないのに対し、実施例7の硬度がA89と汎用のPVCシース並みの柔軟性(硬度90)を有している。以上総合すると、従来例7は、引裂性が悪く、汎用のPVCシースよりも硬いという結果となり、引裂強度を満足するも引裂強度、硬度の2つの点で目標値を達成できない結果となっており、評価は『×』となっている。これに対し、実施例7は、十分な引張強度を備え、引裂性が良く、汎用のPVCシース同等の柔軟性を有する結果となり、引張強度に加え、引裂強度、硬度の2つの点で目標を十分に達

成できる結果となっており評価としては『○』となっている。実施例7と従来例7の組成成分の比較から明らかに、同質同量のオレフィン樹脂に同質同量の軟燃剤を配合しているにも拘らず、実施例7が所定硬度を確保し、引裂性の向上を図ることができたのは、水酸化マグネシウムを含有するオレフィン系樹脂を発泡させたことによるものであることが分かる。

【0063】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0064】請求項1に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができる。

【0065】請求項2に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができる。

【0066】請求項3に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0067】請求項4に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0068】請求項5に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0069】請求項6に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0070】請求項7に記載の発明によれば、ノンハロゲン難燃シースに配合する有機化学発泡剤を選択することにより、ノンハロゲン難燃シースのベース樹脂であるオレフィン系樹脂の発泡時間を自由に調整することができる。

【0071】請求項8に記載の発明によれば、予め特定

の発泡率（例えば、10%）のマスターバッチを作っているため、発泡率が異なる製品であっても、このマスターバッチを使うことで、マスターバッチの添加量を制御することで自由に引き裂き性を調整することができ、マスターバッチの添加量の増減によって自由に発泡効率を変更して、一定レベルの引き裂き性とか柔軟性を得ることができ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができる。

【0072】請求項9に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0073】請求項10に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0074】請求項11に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0075】請求項12に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0076】請求項13に記載の発明によれば、ハロゲン化物を含まないオレフィン系樹脂を主成分とし、引き裂き荷重及び屈曲荷重を抑制し、所定の引き裂き荷重及び所定の屈曲荷重を持たせ、引き裂き性を向上し取扱性、施工性を向上させることができ、基準とする難燃性を確保することができる。

【0077】請求項14に記載の発明によれば、ノンハロゲン難燃シースの加工を容易に行うことができる。

【0078】請求項15に記載の発明によれば、ノンハロゲン難燃シースが経時的に劣化するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る2芯の絶縁電力ケーブルの実施の形態を示す断面図である。

【図2】本発明に係る多芯の絶縁電力ケーブルの実施の形態を示す断面図である。

【図3】従来の2芯の絶縁電力ケーブルの実施の形態を示す断面図である。

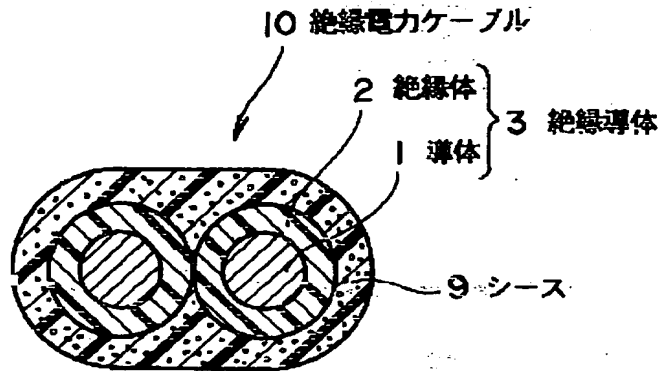
【図4】従来の多芯の絶縁電力ケーブルの実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

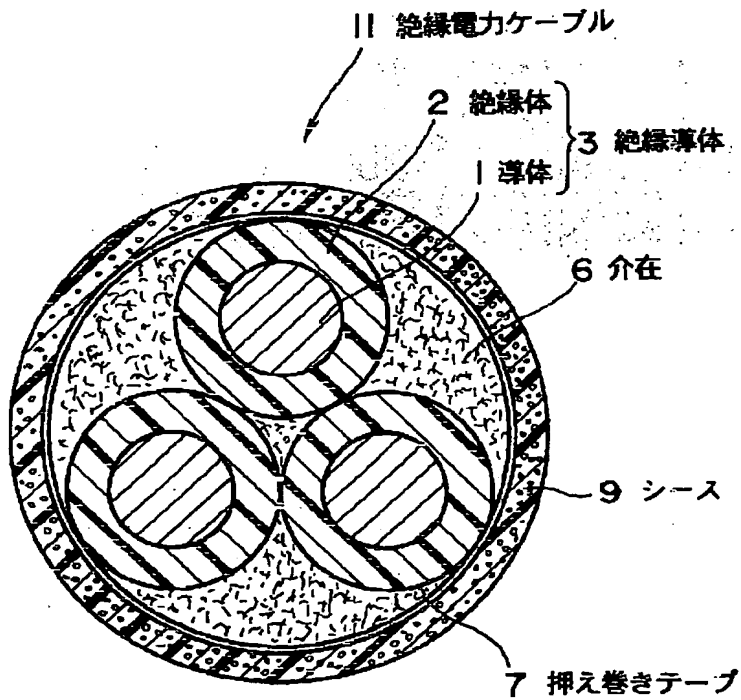
1.....導体
2.....絶縁体
3.....絶縁導体

6.....介在
7.....押え巻きテープ
9.....シース
10, 11.....絶縁電力ケーブル

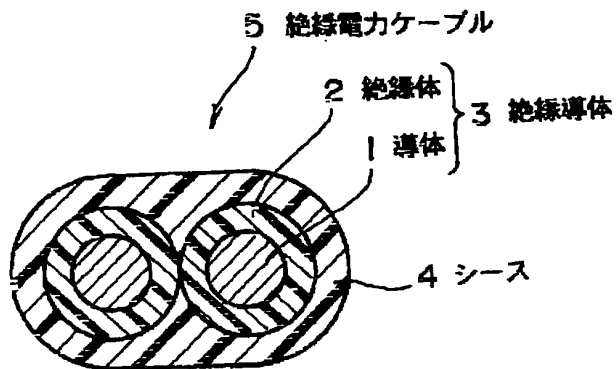
【図1】



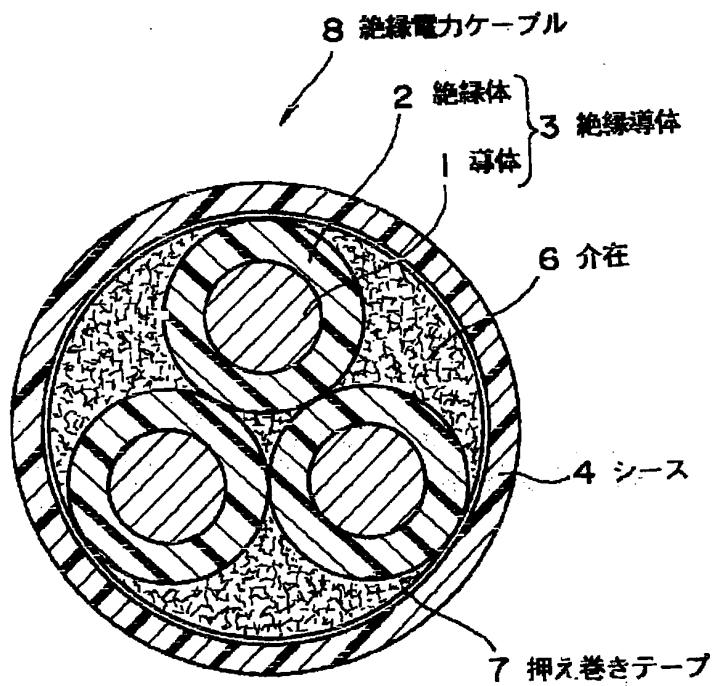
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 123/02

127/06

H 0 1 B 3/44

識別記号

F I

C 0 9 D 123/02

127/06

H 0 1 B 3/44

(参考)

F

Fターム(参考) 4J002 AC071 BB031 BB032 BB041
BB061 BB071 BB121 BB151
BG062 DA056 DE066 DE076
DE086 DE096 DE146 DE186
DE236 DH056 DK006 EF059
EJ019 EK008 EQ017 ES007
ET007 EV217 EV229 EW046
EZ019 FB096 FB166 FB236
FD079 FD136 FD148 FD159
FD172 FD327 GQ01
4J038 CB001 CB002 CD021 HA216
KA15 NA15 NA21 PA07 PB09
PC02
5G305 AA02 AB25 AB27 AB35 AB36
BA12 BA13 CA01 CA03 CA37
CA51 CC02 CC03 CC11 CD05
CD09 CD13 CD20
5G315 CA03 CB02 CB06 CC08 CD02
CD05 CD13 CD14 CD15 CD17

THIS PAGE BLANK (USPTO)